

1/1 DWPX - (C) Thomson Derwent  
 AN - 1987-352663 [50]  
 XA - C1987-150984  
 TI - Prepn. of oxy:titanium:phthalocyanine used in semiconductor laser -  
 by condensing O-phthalo:di:nitrile and titanium tetra:chloride in  
 organic solvent at high temp., and hydrolysing condensate  
 DC - E23 G08 L03  
 PA - (MITU ) MITSUBISHI CHEM IND LTD  
 - (WAKP ) WAKO PURE CHEM IND LTD  
 NP - 3  
 NC - 3  
 PN - JP62256865 A 19871109 DW1987-50 7p \*  
 AP: 1986JP-0098283 19860430  
 - US4777251 A 19881011 DW1988-43 10p  
 AP: 1987US-0043047 19870427  
 - JP95005846 B2 19950125 DW1995-08 C09B-047/067 8p  
 FD: Based on JP62256865  
 AP: 1986JP-0098283 19860430  
 PR - 1986JP-0098283 19860430  
 IC - C09B-047/067 C09B-047/06  
 AB - JP62256865 A  
 The process comprises condensing o-phthalodinitrile (OPDN) and  
 titanium tetrachloride (TTC) at 170-300 deg. C in an organic  
 solvent; and hydrolysing the condensate. The organic solvent is  
 previously heated at 160-300 deg. C.  
 - USE/ADVANTAGE - A-type oxytitanium phthalocyanine (OTPC) prepd. by  
 the process has superior electrophotographic properties and is,  
 esp. useful as a photosensitive substance for semiconductor laser.  
 By contacting OPDN and TCC at relatively high temp., i.e. 160-300  
 deg. C, pref. 170-250 deg. C, A-type crystal of OTPC is obtd.  
 selectively.  
 - In an example, to alpha-chloronaphthalene 600 ml heated at 170 deg.  
 C were added OPDN 92g (0.718 mole) and TCC 20 ml (0.182 mole) and  
 then the temp. was raised up to 200 deg. C taking 10 min. under  
 agitation. After keeping temp. at 200 deg. C for 5 hrs. under  
 agitation, the reaction liq. was cooled down to 120 deg. C and then  
 filtered. Wet cake of dichlorotitaniumphthalocyanine obtd. was  
 heated to 130 deg. C and washed with alpha-chloronaphthalene 600  
 ml, and then dispersed in methanol 800 ml and filtered at 60 deg.  
 C. Filtrate was agitated with deionized water 800 ml at 90 deg. C  
 for 2 hrs. and filtered again. This treatment was repeated two  
 times. Wet cake of OTPC thus obtd. was refined by washing with  
 N-methylpyrrolidone and methanol so that 76g of pure A-type OTPN  
 recognized by X-ray diffraction pattern was obtd.  
 USAB- US4777251 A  
 The A form crystal of oxytitanium phthalocyanine is prepd. by  
 condensing o-phthalodinitrile (I) with TiCl4, in an organic solvent  
 at 17-300 deg.C., followed by hydrolysis. The temp. of the  
 organicsolvent is 160-300 deg.C when (I) and TiCl4 are contacted.  
 - Pref. (I) and TiCl4 are added to an organic solvent which is at a  
 temp. of 160-300 deg.C and then the condensn. reaction is  
 performed; or TiCl4 is added to a mixt. of organic solvent and (I),  
 the mixt. being at a temp. of 160-300 deg.C, and then the condensn.  
 reaction is performed.  
 - USE/ADVANTAGE - The A-form so obtd. is in a pure crystal form  
 useful as photoconductive material in electrophotography. (10pp)  
 - US4777251 A  
 The A form crystal of oxytitanium phthalocyanine is prepd. by  
 condensing o-phthalodinitrile (I) with TiCl4, in an organic solvent  
 at 17-300 deg.C., followed by hydrolysis. The temp. of the organic  
 solvent is 160-300 deg.C when (I) and TiCl4 are contacted.

- Pref. (I) and  $\text{TiCl}_4$  are added to an organic solvent which is at a temp. of 160-300 deg.C and then the condensn. reaction is performed; or  $\text{TiCl}_4$  is added to a mixt. of organic solvent and (I), the mixt. being at a temp. of 160-300 deg.C, and then the condensn. reaction is performed.
- USE/ADVANTAGE - The A-form so obtd. is in a pure crystal form useful as photoconductive material in electrophotography.
- MC - CPI: E05-L01 G06-F06 L04-E05E
- UP - 1987-50
- UE - 1988-43; 1995-08

L2 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
 AN 108:133407 CA  
 TI Process for manufacture of oxytitanium phthalocyanine having A crystal form by preheating the reaction solvent  
 IN Tanaka, Mikiaki; Miyagawa, Tsutomu; Takagishi, Iwao  
 PA Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Japan; Wako Pure Chemical Industries, Ltd.  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 62256865	A2	19871109	JP 1986-98283	19860430
	JP 07005846	B4	19950125		
	US 4777251	A	19881011	US 1987-43047	19870427 <--
PRAI	JP 1986-98283	A	19860430		

AB In the manufacture of oxytitanium phthalocyanine (I) by the condensation of 1,2-(NC)2C6H4 and TiCl4 in an organic solvent at 170-130° followed by the hydrolysis of the condensation product, the organic solvent is preheated at 160-300°. This method brings the reactants into contact with each other at relatively high temps. and selectively yields I of the A crystal form which shows excellent electrophotog. properties and is useful as a photosensitive material for semiconductor lasers.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-256865

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 09 B 47/067

識別記号

庁内整理番号  
7537-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法

⑯ 特 願 昭61-98283

⑰ 出 願 昭61(1986)4月30日

⑱ 発 明 者 田 中 幹 晃 川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内  
 ⑱ 発 明 者 宮 川 力 川越市大字的場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内  
 ⑱ 発 明 者 高 岸 岩 雄 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内  
 ⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
 ⑲ 出 願 人 和光純薬工業株式会社 大阪市東区道修町3丁目10番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 吉 領 桂

## 明 細 書

## 1 発明の名称

オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法

## 2 特許請求の範囲

- (1) 有機溶媒中、170～300℃の温度で、  
 ーフタロジニトリルと四塩化チタンを縮合  
 し、次いで加水分解してオキシチタニウムフ  
 タロシアニンを製造する方法において、該有  
 機溶媒を予め160～300℃に加熱してお  
 くことを特徴とするオキシチタニウムフタロ  
 シアニンの製造方法。
- (2) 160～300℃に加熱された有機溶媒と  
 ーフタロジニトリルの混合液中に、四塩化  
 チタンを加えて縮合反応させることを特徴と  
 する、特許請求の範囲第(1)項記載のオキシチ  
 タニウムフタロシアニンの製造方法。
- (3) 160～300℃に加熱された有機溶媒と  
 ーフタロジニトリルの混合液中に、四塩化  
 チタンと有機溶媒の混合液を加えて縮合反応

させることを特徴とする、特許請求の範囲第  
 (1)項記載のオキシチタニウムフタロシアニ  
 ンの製造方法。

- (4) 160～300℃に加熱された有機溶媒と  
 四塩化チタンの混合液中にーフタロジニト  
 リルを加えて縮合反応させることを特徴とす  
 る、特許請求の範囲第(1)項記載のオキシチ  
 タニウムフタロシアニンの製造方法。

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はオキシチタニウムフタロシアニンの  
 製造方法に係わるものであり、更に詳しくは特  
 定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシ  
 アニンの製造方法に関するものである。

## (従来の技術)

フタロシアニン類は、染料・印刷インキ・樹脂  
 の着色或は電子材料として有用な化合物であ  
 り、殊に電子写真感光体用材料として盛んに用  
 いられるようになった。

本発明者らは、オキシチタニウムフタロシ

ニンの製造方法について詳細に検討した結果、製造条件の微妙な差によつて、3種の結晶型（以下天々「A型」、「B型」及び「C型」という）が存在することを確認した。天々の粉末X線回折図を図-1、図-2及び図-3に示す。

A型は回折角(2θ) 9.3°、26.3°に、B型は7.6°、28.6°に、C型は7.0°、15.6°に天々特徴的な強い回折ピークを有する。

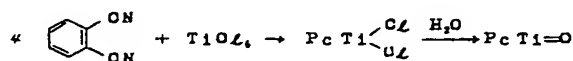
上記3種の結晶は通常混合物として得られることが多いが、天々の物性が異なるため、混合物のまま用いると物性の不安定性に由来するトラブルが起こり易い。

従つて、製造に際しては純粋な結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを取得するのが望ましいことは言うまでもない。

例えば、オキシチタニウムフタロシアニンは、その使用形態として各種のポリマーや溶剤等に分散させたのち、塗布・乾燥を経て製品化する場合が多い。

してオキシチタニウムフタロシアニンを製造する方法において、該有機溶媒を予め160〜300℃に加熱しておくことを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法に存する。

一般的にオキシチタニウムフタロシアニンは、有機溶媒中170〜300℃の温度で、オーフタロジニトリルと四塩化チタンとの縮合反応によつて生成するジクロロチタニウムフタロシアニンを熟時伊別し、次いで加水分解することによつて製造される。



本発明者らは、上記縮合反応方法について詳細な検討を行つた。その結果、反応試剤の添加時期がオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型を左右する重要な因子であることを見出した。

即ち、オーフタロジニトリルと四塩化チタンを比較的高温領域で接触させるように工夫する

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、その結晶型の相異によつてポリマーや溶媒等との相互作用が異なるために、結晶型の異なつたものの混合物を用いると、分散性が阻害されたり、物性が不安定になることが多い。このような欠点を排除するためには、純粋な結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを製造することが必要であり、その製造法の開発が強く望まれている所以である。

上記3種の結晶型のうち、A型結晶は、特に電子写真感光体の光導電物質として有用である。（問題点を解決するための手段）

本発明者らは、純粋なA型結晶を得るべく鋭意検討を重ねた結果、或る特定の条件下ではオキシチタニウムフタロシアニンのA型結晶のみが選択的に生成することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、有機溶媒中、170〜300℃の温度で、オーフタロジニトリルと四塩化チタンを縮合し、次いで加水分解

ことによつて、選択的にオキシチタニウムフタロシアニンのA型結晶が得られることを見出した。具体的には、オーフタロジニトリル及び四塩化チタンに対して、比較的過剰量の有機溶媒を予め加熱しておき、該溶媒中で両者を接触させる。

更に具体的には

- (1) 予め160〜300℃、好ましくは170〜300℃、特に好ましくは170〜250℃に加熱された有機溶媒中に、オーフタロジニトリルと四塩化チタンを加えて170〜300℃、好ましくは170〜250℃で反応する。
- (2) 予め160〜300℃、好ましくは170〜300℃、特に好ましくは170〜250℃に加熱された有機溶媒とオーフタロジニトリルの混合液中に、四塩化チタンを加えて170〜300℃好ましくは170〜250℃で反応する。
- (3) 予め160〜300℃、好ましくは170

特開昭62-256865(3)

〜300℃、特に好ましくは170〜250℃に加熱された有機溶媒とオーフタロジニトリルの混合液中に、四塩化チタンと少量の有機溶媒の混合液を加えて170〜300℃、好ましくは170〜250℃で反応する。

- (4) 予め160〜300℃、好ましくは170〜300℃、特に好ましくは170〜250℃に加熱された有機溶媒と四塩化チタンの混合液中にオーフタロジニトリルを加えて170〜300℃好ましくは170〜250℃で反応する。

等の方法で縮合反応を行うことにより、極めて容易にA型のオキシチタニウムフタロシアニンが得られる。就中、(3)の方法は極めて吸湿性の強い、四塩化チタンの加水分解を防ぐ効果がある。

オーフタロジニトリルと四塩化チタンを160℃以下の温度で接触させて反応すると、A型及びB型結晶の混合物が得られるので、本発明の目的は達せられない。

ジクロロジフェニルエーテル、3,3'-ジメチルジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル類、ジフェニルメタン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン、3,3'-ジクロロジフェニルメタン等のジフェニルメタン類等が挙げられる。沸点が170℃以下の溶媒、例えばトルエン、クロロベンゼン、エチルベンゼン等を用いることもできるが、この場合は加圧下で反応する必要があり、反応装置や操作等が煩雑になるので、上記のような沸点が170℃以上の有機溶媒が好ましい。

有機溶媒の使用量は、オーフタロジニトリルに対して2〜15倍量、好ましくは5〜10倍量から選ばれる。この範囲より少ないと反応液が粘稠になり、均一な混合攪拌が困難になる。又この範囲より多くても反応は順調に進行するが、単位容積当りの収量が少なくなるので経済的でない。

ジクロロチタニウムフタロシアニンの加水分解は、常法に従い熱水処理によつて行なう。熱水処理は<sup>pH</sup>が5〜7になるまで繰返して

縮合反応温度は170〜300℃の範囲であれば任意に選択できるが、好ましくは170〜250℃の範囲である。反応温度が低過ぎると、B型結晶が生成し易く、反応に長時間を要するので避けるべきである。又、反応温度が高過ぎると、反応溶媒や生成物が分解する恐れがあるので、300℃以上の反応温度は避けるのが好ましい。

オーフタロジニトリルと四塩化チタンの仕込モル比は任意に選択できるが、4:1の仕込モル比が好適である。4:1以外の仕込モル比でも本発明の目的は達せられるが収率の低下、未反応原料の回収等不利な面が多くなるので避けるのが望ましい。

縮合反応に用いられる有機溶媒は、任意に選択できるが、沸点は170℃以上のものが好ましい。例えばα-クロロナフタレン、β-クロロナフタレン、α-プロモナフタレン、α-メチルナフタレン、α-メトキシナフタレン等のナフタレン類、ジフェニルエーテル、4,4'-ジク

ロロジフェニルエーテル、3,3'-ジメチルジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル類、ジフェニルメタン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン、3,3'-ジクロロジフェニルメタン等のジフェニルメタン類等が挙げられる。沸点が170℃以下の溶媒、例えばトルエン、クロロベンゼン、エチルベンゼン等を用いることもできるが、この場合は加圧下で反応する必要があり、反応装置や操作等が煩雑になるので、上記のような沸点が170℃以上の有機溶媒が好ましい。

(実施例)

以下に実施例、比較例、応用例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例によつて限定されるものではない。

実施例1

温度計、攪拌器、逆流冷却器を備えた1Lの反応フラスコに、α-クロロナフタレン600mlを仕込み、油浴上で170℃まで昇温した後、オーフタロジニトリル9.2g(0.718モル)と四塩化チタン20ml(0.182モル)を加えて攪拌下10分を要して200℃まで昇温する。同温度で5時間攪拌した後、130℃まで冷却して戸過する。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンの湿ケーキを、130℃に加熱した

$\alpha$ -クロロナフタレン 400 ml で洗浄し、次いでメタノール 800 ml を加えて攪拌下 60℃ で 2 時間懸洗ケーキを浮別する。更に脱イオン水 800 ml を加えて攪拌下 90℃ で 2 時間懸洗後、ケーキを浮別して（この操作を 2 回繰返す）、オキシチタニウムフタロシアニンの湿ケーキを得る。

次いで、この湿ケーキに N-メチルピロリドン 700 ml を加えて、攪拌下 150℃ で 2 時間懸洗した後、ケーキを浮別する（この操作を 2 回繰返す）。得られた湿ケーキにメタノール 800 ml を加えて、攪拌下 60℃ で 2 時間懸洗した後ケーキを浮別し乾燥した結果、精オキシチタニウムフタロシアニン 7.6 g を得た（収率 74%）。このものの粉末 X 線回折パターンは、図-1 に一致し、A 型結晶であることが確認された。又、元素分析値は次の通りであつた。

	O	H	N	0.2
理論値(%)	66.68	2.80	19.44	0
実験値(%)	66.51	2.77	19.58	0.43

#### 比較例

縮合反応時に、 $\alpha$ -クロロナフタレンを 100℃ に加熱した後、 $\alpha$ -フタロジニトリル及び四塩化チタンを加え、200℃ まで昇温して反応した以外は、実施例 1 と同様にしてオキシチタニウムフタロシアニンを製造した。収量は 7.3 g、結晶型は A 型と B 型の混合物であつた。このものの粉末 X 線回折図を図-4 に示す。

#### 応用例（電子写真感光体）

実施例 1 で製造したオキシチタニウムフタロシアニンの A 型結晶 0.4 g とポリビニルブチラール 0.2 g を 4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン 30 g と共にサンドグラインダーで分散し、この分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミ蒸着層の上にフィルムアプリケーションにより塗布、乾燥して電荷発生層を形成した。塗布膜厚は 0.3 g/ml である。

この電荷発生層の上に、N-メチル-3-カルバゾールカルバジヒドロジフェニルヒドラゾン 70 部と p-ニトロベンゾイルオキシベンザ

#### 実施例 2~4

縮合反応時の  $\alpha$ -フタロジニトリルと四塩化チタンの添加条件及び反応溶媒を変えた以外は、実施例 1 と同様に実験した結果を次表に示す。

実施例番号	反応溶媒	$\alpha$ -フタロジニトリルの添加条件	四塩化チタンの添加条件	オキシチタニウムフタロシアニンの収量 g	オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型
2	$\alpha$ -クロロナフタレン	予め反応溶媒に加えておく	170℃ で添加	7.4	A
3	"	"	$\alpha$ -クロロナフタレン 100 ml に混合して 200℃ で添加	7.6	A
4	$\alpha$ -メチルナフタレン	200℃ で添加	予め反応溶媒に加えておく	7.3	A

ルマロニトリル 2 部及びポリカーボネート樹脂（三菱化成工業社製ノバレックス 7025A）100 部からなる膜厚 17  $\mu$ m の電荷移動層を積層し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体の感度として半波露光量 ( $E_{1/2}$ ) を静電複写紙試験装置（川口電機製作所製モデル B P-428）により測定した。即ち、暗所でコロナ電流が 22  $\mu$ A になるように設定した印加電圧によるコロナ放電により、感光体を負帯電し、次いで 5 lux の照度の白色光により露光し、表面電位が -450 V から -225 V に半減するに要する露光量 ( $E_{1/2}$ ) を求めたところ、 $\frac{0.64}{0.64} \times 0.64 \text{ lux} \cdot \text{sec}$  であつた。このときの感光体の帯電圧（初期の表面電位）は -645 V、暗減衰は 19 V/sec、露光 10 秒後の表面電位（残留電位）は -17 V であつた。次にこの感光体を帯電後、暗減衰 0.4 秒、400 lux の白色光を 2.0 秒露光するサイクルにより、繰返し特性の評価を行つた。2000 回繰返し後の帯電率は、初期の 98%、

残留電位は $-26V$ であつた。

以上の如く、本発明の方法によつて製造したオキシチタニウムフタロシアニンのA型結晶は、極めて優れた電子写真特性を有しており、特に半導体レーザー用感光体として有用である。

#### 4 図面の簡単な説明

図-1はオキシチタニウムフタロシアニンのA型結晶の粉末X線回折図であり、回折角( $2\theta$ ) $9.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$ に特徴的な強い回折ピークを有する。

図-2はオキシチタニウムフタロシアニンのB型結晶の粉末X線回折図であり、回折角( $2\theta$ ) $7.6^\circ$ 、 $28.6^\circ$ に特徴的な強い回折ピークを有する。

図-3はオキシチタニウムフタロシアニンのC型結晶の粉末X線回折図であり、回折角( $2\theta$ ) $7.0^\circ$ 、 $15.6^\circ$ に特徴的な強い回折ピークを有する。

図-4は比較例で得られたオキシチタニウムフタロシアニンの粉末X線回折図であり、A型

結晶とB型結晶の混合物である。回折角( $2\theta$ ) $7.6^\circ$ 、 $9.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$ 、 $28.6^\circ$ に特徴的な回折ピークを有する。

出願人	三愛化成工業株式会社
同上	和光純薬工業株式会社
弁理士	吉 嶺 桂

図-1

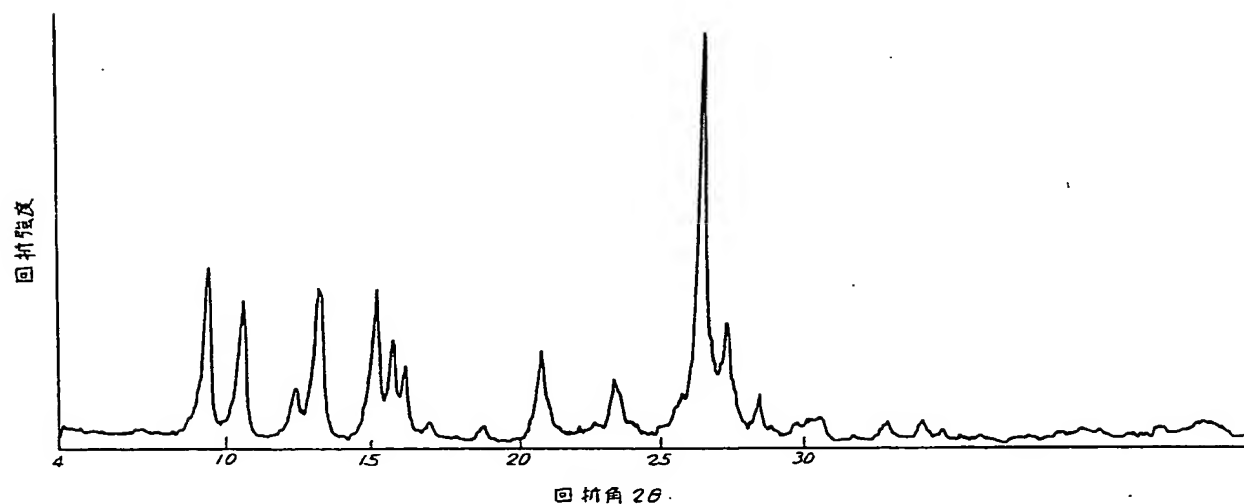




図 - 2

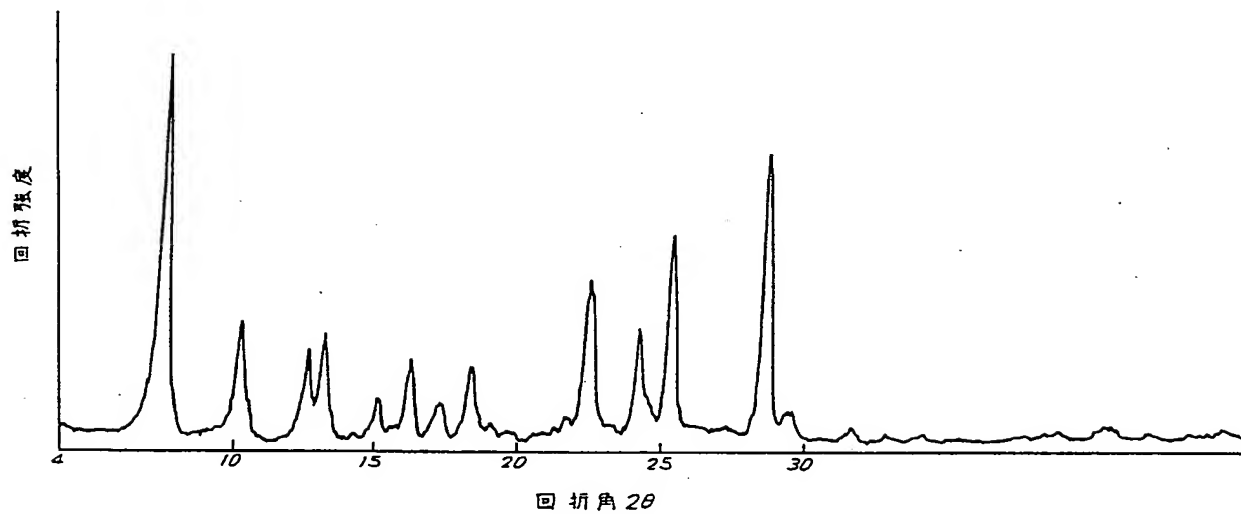


図 - 3

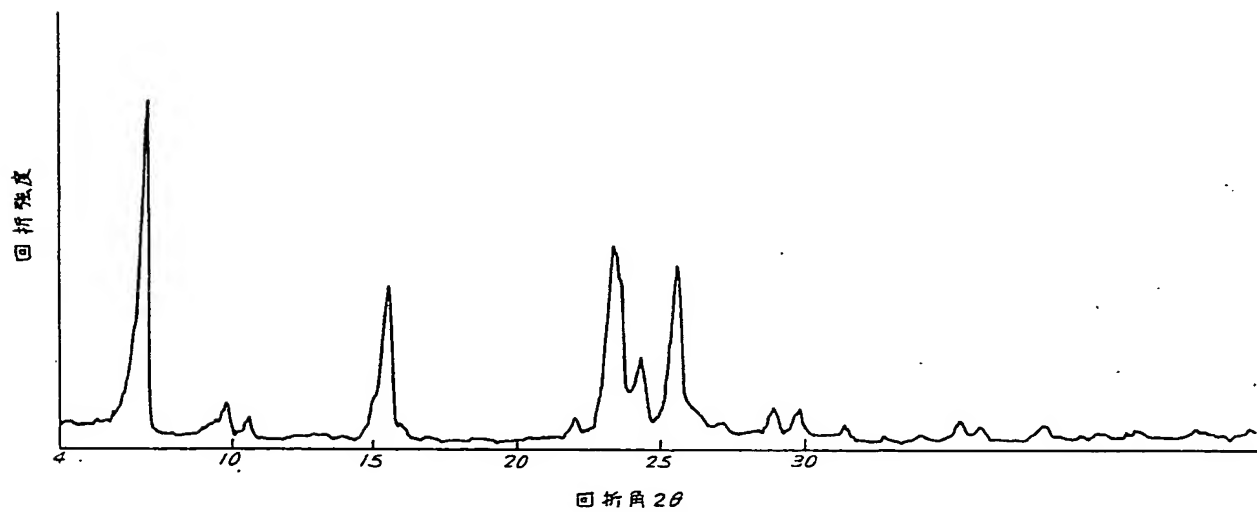
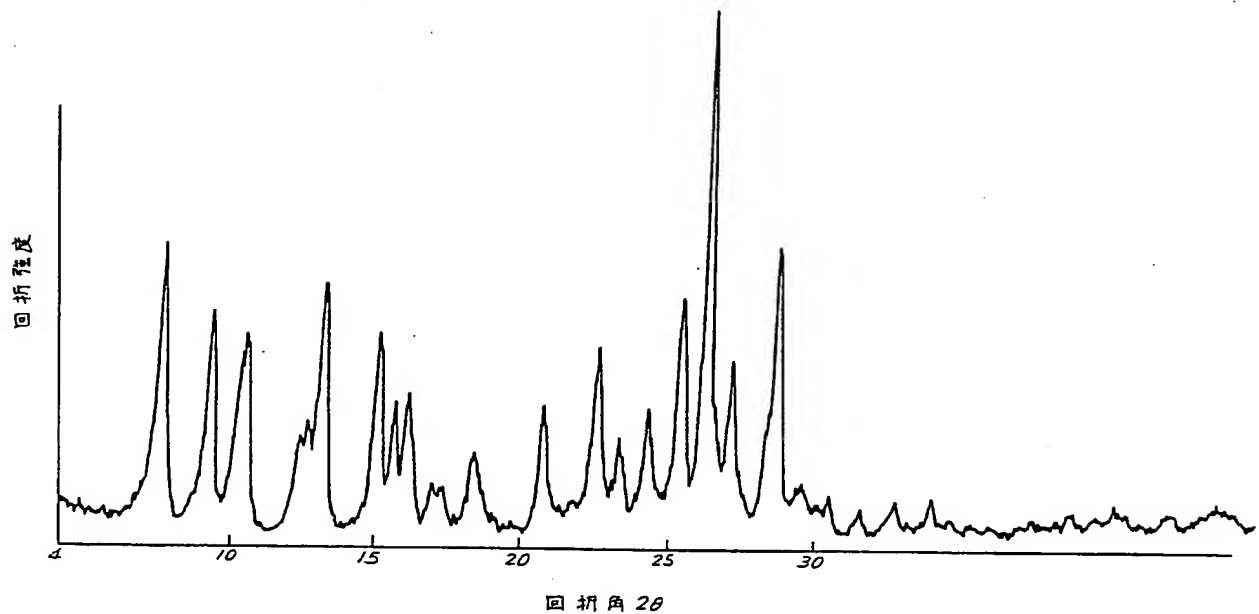


図-4



手 続 補 正 書 (自発)

昭和61年11月19日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

- 1 事件の表示 昭和61年特許願第98283号  
 2 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニンの製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名 称 (596) 三菱化成工業株式会社

代表者 鈴木 精 二

(ほか1名)

4 代 理 人

住 所 〒105 東京都港区西新橋3丁目15番8号

西新橋中央ビル302号 電話(437)-3467

氏 名 弁護士(8942) 吉 根 桂

5 補正命令の日付

自発補正

6 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄

7 補正の内容

- (1) 明細書9頁9行の「製置」を「装置」と補正する。  
 (2) 明細書15頁5行の「半動体」を「半導体」と補正する。